Die Bestimmung der Schwefelsäure neben Eisen, Chrom oder Aluminium.

192

STANFORD UNIVERSITY LIBRARY FEB 4 1924

AUSZUG

AUS DER

DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

BEI DER

HESSISCHEN LUDWIGS-UNIVERSITÄT ZU GIESSEN

EINGEREICHT VON

GERHART ELTESTE

AUS ELGERSHAUSEN BEI CASSEL.

GIESSEN 1923

BUCHDRUCKEREI OTTO MEYER, GIESSEN, LUDWIGSTRASSE 30.

Genehmigt durch den Prüfungsausschuß
am 9. Febr. 1923.
Berichterstatter: Dr. Meigen und Dr. Elbs.

Die Bestimmung der Schwefelsäure als Bariumsulfat neben dreiwertigem Eisen führt infolge Bildung komplexer Eisenschwefelsäuren zu falschen, zu niedrigen Resultaten, wenn man die Fällung ohne Rücksichtnahme auf das Eisen ausführt. Es sind verschiedene Verfahren ausgearbeitet worden, die eine genaue Bestimmung der Schwefelsäure ermöglichen. In der vorliegenden Arbeit wurden diese einer kritischen Nachprüfung unterzogen. Man kann zwei grundsätzlich verschiedene Methoden unterscheiden. Zunächst kann man das Eisen überhaupt aus der Lösung entfernen. Hierhier gehören die Verfahren von Fresenius[1]), Lunge[2]) und Hintz und Weber[3]). Die Nachprüfungen der beiden letzten Methoden ergab gute Werte bei der Bestimmung des SO_4''-Gehaltes im Eisenammoniakalaun. Andernfalls kann man nach dem Vorschlag von Meinecke[4]) das Eisen unschädlich machen durch Reduktion zur Ferroverbindung. Hier erhielt ich zu niedrige Werte, da im Filtrat Nachfällungen auftraten. Nach Küster und Thiel[5]) fällt man zuerst das Eisen als Eisenhydroxyd wie bei Lunge aus, daneben die Schwefelsäure, und löst dann das Eisenhydroxyd wieder durch Salzsäure, wobei man am besten die über dem Bariumsulfatniederschlag stehende Flüssigkeit abgießt, und diesen nochmals mit Salzsäure auskocht. Ferner kann man das Eisen mit Ammonoxalat in komplexes Ammoniumoxalatoferriat überführen, und dann nach der schnellen Fällung der Schwefelsäure dieses und ausgefallenes Bariumoxalat wieder durch Ansäuern und längeres Siedenlassen zerstören. Diese beiden Methoden ergaben die besten Werte. Daneben kann man noch bei der Schwefelsäurebestimmung die Reduktionsfaktoren von Winkler[6]) benutzen.

[1]) Zeitsch. f. anal. Ch. 16, 339 (1877). [2]) Zeitsch. f. angew. Ch. 2, 473 (1889). [3]) Zeitsch. f. anal. Ch. 45, 31 (1906). [4]) Dies. 38, 209 (1899). [5]) Zeitsch. f. anorg. Ch. 19, 97 (1899). [6]) Zeitsch. f. angew. Ch. 30, I. 259 (1917).

Von den maßanalytischen Methoden wurde nur die von Raschig[1]) nachgeprüft, die ebenfalls gute Werte lieferte, wenn man den Niederschlag von Benzidinsulfat richtig absaugt, daß er sich gut zerteilen läßt, und beim Titrieren 1—2 ccm Phenolphtalein zugibt, wegen der Absorption desselben durch das Filtrierpapier. Über den Säuregrad der Lösungen ließ sich keine Allgemeinregel aufstellen. Ein Glühen der Bariumsulfatniederschläge vor dem Gebläse, sowie Abrauchen mit Schwefelsäure ist unnötig.

Bei dreiwertigem Chrom finden wir dieselben Verhältnisse wie bei Eisen; auch hier entstehen in der Siedehitze komplexe Chromschwefelsäuren, die bei gewöhnlicher Fällung der Schwefelsäure neben dem Chrom das Ergebnis erniedrigen. Um diese Komplexsalzbildung zu vermeiden, kann man folgende Wege einschlagen. 1. Umgekehrte Fällung. Da dieKomplexsalzbildung eine Zeitreaktion ist, und zudem vorwiegend in der Hitze stattfindet, so kann man die chromhaltige Schwefelsäurelösung kalt zu heißem Bariumchlorid geben, und so eine richtige Bestimmung ausführen. Verwandt wurde Chromalaun, dessen SO_4''-Gehalt 38,47 % beträgt. Gefunden wurde zwischen 38,45 % und 38,66 %, im Mittel 38,56 % SO_4''. 2. Man führt das Chrom mit Ammonoxalat in Ammoniumoxalatochromiat über, wobei man darauf zu achten hat, daß man nicht zuviel Ammonoxalat zusetzt, da man sonst durch Einschluß von Bariumoxalat zu hohe Werte erhält. Nach der Fällung behandelt man wie beim Eisen mit etwa 10 ccm konz. Salzsäure und kocht den Niederschlag gut aus. Hier lagen die Ergebnisse zwischen 38,43 % und 38,61 % SO_4'', im Mittel 38,57 % SO_4''. Eine dritte Methode, erst Chromhydroxyd und dann das Sulfation zu fällen, und das Chromhydroxyd dann wieder zu lösen, führte nicht zum Ziel. Es bilden sich basische Sulfate, die sich mit Bariumchlorid nicht mehr umsetzen.

Das dritte Element in dieser Reihe ist das Aluminium, das ebenfalls die Schwefelsäurebestimmung beeinflußt, wie auch eine während meiner Untersuchung erschienene Arbeit von Moser und Kohn[2]) zeigt. Die Ergebnisse dieser Arbeit

---

1) Zeitsch. f. angew. Ch. 16, 617 u. 818 (1903), 19, I, 331 (1906).
2) Zeitsch. f. anorg. Ch. 122, 299 (1922).

stehen im allgemeinen im Einklang mit den meinen. In schwach sauren Lösungen läßt sich die Schwefelsäure durch langsame Fällung mit Chlorbarium richtig bestimmen, allerdings beruht dies nur auf einem Fehlerausgleich, denn die Niederschläge sind nicht rein, sondern enthalten außer Bariumsulfat noch Aluminium, Barium, Kalium und Chlor, wenn wie hier Kaliumaluminiumalaun benutzt wird. Die erhaltenen Werte lagen zwischen 40,42 und 40,16 % SO_4'', im Mittel 40,30 % SO_4''; der theoretische Wert beträgt 40,49 % SO_4''. Ebenfalls gute Werte, wenn auch wieder auf Fehlerausgleich beruhend, erhält man nach einem dem Lunge'schen ähnlichen Verfahren. Man fällt das Aluminium kalt mit Ammoniak, erhitzt zum Sieden, filtriert und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure durch rasche Fällung. Durch Bariumchlorideinschluß fallen die Werte etwas zu hoch aus. Ich fand zwischen 40,52 und 40,71 % SO_4'', im Mittel 40,66 % SO_4''. Andere Methoden, die umgekehrte Fällung, die Komplexbildung mit Ammonoxalat, oder die Bestimmung neben dem ausgefällten Aluminiumhydroxyd und Wiederlösen desselben nach der Fällung, versagten. Außerdem wurde gezeigt, daß Bariumsulfat sowohl im Entstehungszustande als auch gefällt Aluminiumsalze aufzunehmen vermag.

Lebenslauf.

Ich, Gottfried Paul Gerhart Ulrich Elteste, wurde geboren am 9. Dezember 1900 zu Elgershausen bei Cassel als Sohn des verstorbenen Apothekers Gottfried Elteste. Bis 1910 besuchte ich die Volksschule in Elgershausen, und kam dann auf das Realgymnasium zu Cassel, das ich 1918 mit Oberprimareife verließ, um als Fahnenjunker ins Heer einzutreten. Infolge der veränderten Verhältnisse gab ich die Offizierslaufbahn auf, machte meine Reifeprüfung und widmete mich seit 1919 dem Studium der Chemie an den Universitäten Marburg a/L., Halle a/S. und Gießen. Im Wintersemester 1921 übernahm ich vorliegende Arbeit bei Herrn Prof. Dr. Meigen.